

(神奈川大工) 佐藤憲一・堀 浩之・赤井昭二・小島 肇

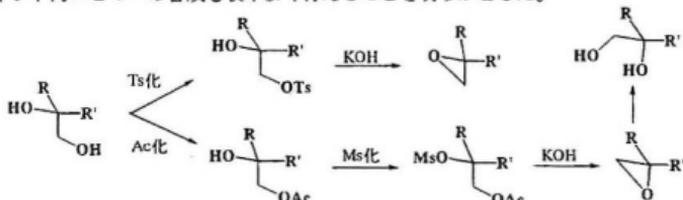
Practical Construction of Naturally Occurring Branched-Chain

(Faculty of Engineering, Kanagawa University)

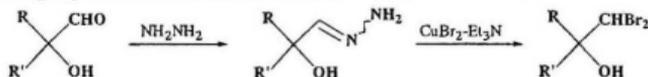
Sato, Ken-ichi; Hori, Hiroyuki; Akai, Shoji; Kojima, Hajime

1. 当研究室では、カルボニル化合物より得た α -ヒドロキシジクロロメチル誘導体に種々の求核種を反応させることで、同一中間体から分枝根元に様々な官能基とホルミル基を有する分枝鎖が効率よく得られることを明らかにしている¹⁾。その際ホルミル基は立体障害の大きい側に構築され、この分枝鎖は、あらゆるタイプの天然型分枝鎖に変換可能であることを明らかにしている。また、 α -ヒドロキシアルデヒド分枝鎖の構築に関しては試薬を変えるだけで両エピマーを作り分けられることも明らかにしているが、収率的に必ずしも満足できない場合がある。そこで、本研究では、一方のヒドロキシメチル体から互いにエピマーなヒドロキシメチル体に変換する手法、および互いにエピマーなジハロメチル誘導体の一方を目的に応じ合成できる手法が確立できれば、立体化学を含めた分枝鎖構築の実用的手法になると考え、以下検討した。

2,3. まず一方のヒドロキシメチル誘導体を、その一級、三級水酸基の反応性の差と隣接基関与反応を利用して立体反転し、エポキシド経路で互いにエピマーな化合物へと収率よく誘導できることを明らかにした。また、 β 位への官能基導入の重要中間体であるエポキシド両エピマーの合成も収率よく行えることを明らかとした。



また、上記ヒドロキシメチル誘導体の酸化、または試薬の使い分けにより作り分けられる α -ヒドロキシアルデヒドの α -ヒドロキシジハロメチル誘導体への変換は、Takedaらの知見²⁾を基に行った。まずヒドラジンと反応させ相当するヒドラゾン誘導体とし、さらに $\text{CuBr}_2 \cdot \text{Et}_3\text{N}$ を反応させ目的とする化合物へと変換することに成功した。



本手法の確立により、種々の天然型分枝鎖の構築がより実用的なものとなることを期待している。

1) K. Sato et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 225 (1997).2) T. Takeda et al., *Tetrahedron*, **53**, 557 (1997).